

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
10 juin 2004 (10.06.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/048619 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C21D 1/19,
C22C 38/14

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/003358

(22) Date de dépôt international :
13 novembre 2003 (13.11.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02 14426 19 novembre 2002 (19.11.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : USI-
NOR [FR/FR]; Immeuble "La Pacific", La Défense 7,
11/13, cours Valmy, F-92800 Puteaux (FR).

(71) Déposant (pour US seulement) : BRISSON,
Jean-Georges [FR/FR]; 45 bis rue Lamartine, F-71200 Le
Creusot (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : BEGUINOT,
Jean [FR/FR]; 12, rue des Pyrénées, F-71200 Le Creusot
(FR).

(74) Mandataire : PLAISANT, Sophie; Usinor DIR PI, Im-
meuble "La Pacific", TSA 10001, F-92070 La Defense
Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AU, AZ,
BA, BB, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, DM, DZ,
EC, GD, GE, GH, GM, HR, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, RU,
SC, SD, SG, SL, SY, TJ, TM, TN, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR MAKING AN ABRASION RESISTANT STEEL PLATE AND PLATE OBTAINED

(54) Titre : PROCEDE POUR FABRIQUER UNE TOLE EN ACIER RESISTANT A L'ABRASION ET TÔLE OBTENUE

(57) Abstract: The invention concerns a method for making an abrasion resistant steel plate having a chemical composition comprising, by weight: 0.24 % $\leq C \leq 0.35$ %; 0 % $\leq Si \leq 2$ %; 0 % $\leq Al \leq 2$ %; 0.5 % $\leq Si + Al \leq 2$ %; 0 % $\leq Mn \leq 2.5$ %; 0 % $\leq Ni \leq 5$ %; 0 % $\leq Cr \leq 4.5$ %; 0 % $\leq Mo \leq 1$ %; 0 % $\leq W \leq 2$ %; 0.1 % $\leq Mo + W/2 \leq 1$ %; 0 % $\leq B \leq 0.02$ %; 0 % $\leq Ti \leq 1.1$ %; 0 % $\leq Zr \leq 2.2$ %; 0.35 % $\leq Ti + Zr/2 \leq 1.1$ %; 0 % $\leq S < 0.15$ %; N < 0.03 %, optionally 0 % to 1.5 % of copper; optionally at least one element selected among Nb, Ta and V in contents such that Nb/2 + Ta/4 + V ≤ 0.5 %; optionally at least one element selected among Te, Ca, Bi, Pb in contents not more than 0.1 %; the rest being iron and impurities resulting from the preparation, moreover the chemical composition satisfying the following relationships: 0.095 % $\leq C^* = C - Ti/4 - Zr/8 + 7xN/8 + 1.05xMn + 0.54xNi + 0.50xCr + 0.3x(Mo + W/2)^{1/2} + K > 1.8$, with K = 0.5 if B ≤ 0.0005 % and K = 0 if B < 0.0005 %. The method consists in subjecting the plate to a hardening, in rolling heat or after austenitization in a furnace; cooling the plate at a cooling speed higher than 0.5 °C/s between a temperature higher than AC₃ and a temperature ranging between T = 800 - 270xC* - 90xMn - 37xNi - 70XCr - 83x(Mo + W/2) and T-50 °C; then cooling the plate at a core cooling speed Vr $< 1150xep^{1.7}$ between temperature T and 100 °C (ep = plate temperature expressed in mm); cooling the plate down to room temperature and, optionally planishing. The invention also concerns the resulting plate.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé pour fabriquer une tôle en acier résistant à l'abrasion dont la composition chimique comprend, en poids : 0,24% $< C < 0,35\%$; 0% $\leq Si \leq 2\%$; 0% $\leq Al \leq 2\%$; 0,5% $\leq Si + Al \leq 2\%$; 0% $\leq Mn \leq 2,5\%$; 0% $\leq Ni \leq 5\%$; 0% $\leq Cr \leq 4,5\%$; 0% $\leq Mo \leq 1\%$; 0% $\leq W \leq 2\%$; 0,1% $\leq Mo + W/2 \leq 1\%$; 0% $\leq B \leq 0,02\%$; 0% $\leq Ti \leq 1,1\%$; 0% $\leq Zr \leq 2,2\%$; 0,35% $\leq Ti + Zr/2 \leq 1,1\%$; 0% $\leq S < 0,15\%$; N $< 0,03$ %, éventuellement de 0% à 1,5% de cuivre ; éventuellement au moins un élément pris parmi Nb, Ta et V en des teneurs telles que Nb/2 + Ta/4 + V $< 0,5\%$; éventuellement au moins un élément pris parmi Se, Te, Ca, Bi, Pb en des teneurs inférieures ou égales à 0,1%; le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, la composition chimique satisfaisant en outre les relations suivantes : 0,095% $\leq C^* = C - Ti/4 - Zr/8 + 7xN/8 + 1,05xMn + 0,54xNi + 0,50xCr + 0,3x(Mo + W/2)^{1/2} + K > 1,8$, avec K = 0,5 si B $> 0,0005\%$ et K = 0 si B $< 0,0005\%$. On soumet la tôle à une trempe, dans la chaude de laminage ou après austénitisation dans un four. On refroidit la tôle à une vitesse de refroidissement supérieure à 0,5°C/s entre une température supérieure à AC₃ et une température comprise entre T = 800 - 270xC* - 90xMn - 37xNi - 70XCr - 83x(Mo + W/2) et T-50°C; puis on refroidit la tôle à une vitesse de refroidissement à coeur Vr $< 1150xep^{1.7}$ entre la température T et 100°C. ep = épaisseur de la tôle exprimée en mm ; on refroidit la tôle jusqu'à la température ambiante et on effectue, éventuellement, un planage. Tôle obtenue.

WO 2004/048619 A1



TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

PROCEDE POUR FABRIQUER UNE TOLE EN ACIER RESISTANT A L'ABRASION ET TÔLE OBTENUE

5

La présente invention est relative à un acier résistant à l'abrasion et à son procédé de fabrication.

On connaît des aciers à haute résistance à l'abrasion dont la dureté est d'environ 600 Brinell. Ces aciers contiennent de 0,4% à 0,6% de carbone et de 0,5% à 3% d'au moins un élément d'alliage tel que le manganèse, le nickel, le chrome et le molybdène et ils sont trempés pour avoir une structure entièrement martensitique. Mais ces aciers sont très difficiles à souder et à découper. Pour remédier à ces inconvénients, on a proposé, notamment dans EP 0 739 993, d'utiliser pour les mêmes usages, un acier moins dur, dont la teneur en carbone est d'environ 0,27% et ayant une structure trempée contenant une quantité significative d'austénite résiduelle. Mais ces aciers restent cependant difficiles à souder ou à découper.

Le but de la présente invention est de remédier à ces inconvénients, en proposant une tôle en acier résistant à l'abrasion dont la résistance à l'abrasion est comparable à celle des aciers connus mais dont l'aptitude au soudage et au découpage thermique est meilleure.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé pour fabriquer une pièce, et notamment une tôle, en acier pour abrasion dont la composition chimique comprend, en poids :

$$0,24\% \leq C < 0,35\%$$

25

$$0\% \leq Si \leq 2\%$$

$$0\% \leq Al \leq 2\%$$

$$0,5\% \leq Si + Al \leq 2\%$$

$$0\% \leq Mn \leq 2,5\%$$

$$0\% \leq Ni \leq 5\%$$

30

$$0\% \leq Cr \leq 5\%$$

$$0\% \leq Mo \leq 1\%$$

$$0\% \leq W \leq 2\%$$

$$0,1\% \leq Mo + W/2 \leq 1\%$$

$$0\% \leq Cu \leq 1,5\%$$

$$0\% \leq B \leq 0,02\%$$

$$0\% \leq Ti \leq 1,1\%$$

$$0\% \leq Zr \leq 2,2\%$$

$$0,35\% < Ti + Zr/2 \leq 1,1\%$$

$$0\% \leq S \leq 0,15\%$$

$$N < 0,03\%$$

- éventuellement au moins un élément pris parmi Nb, Ta et V en des teneurs telles que $Nb/2 + Ta/4 + V \leq 0,5\%$,
- éventuellement au moins un élément pris parmi Se, Te, Ca, Bi, Pb en des teneurs inférieures ou égales à 0,1%,

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, la composition chimique satisfaisant en outre les relations suivantes :

$$C^* = C - Ti/4 - Zr/8 + 7xN/8 \geq 0,095\% \text{ et de préférence } \geq 0,12\%$$

et :

$$1,05xMn + 0,54xNi + 0,50xCr + 0,3x(Mo + W/2)^{1/2} + K > 1,8 \text{ ou mieux } 2$$

avec : $K = 0,5$ si $B \geq 0,0005\%$ et $K = 0$ si $B < 0,0005\%$.

Selon ce procédé, on soumet la pièce ou la tôle à un traitement thermique de trempe, effectué dans la chaude de mise en forme à chaud telle que le laminage ou après austénitisation par réchauffage dans un four, qui consiste à :

- refroidir la tôle à une vitesse de refroidissement moyenne supérieure à $0,5^\circ\text{C/s}$ entre une température supérieure à AC_3 et une température comprise entre $T = 800 - 270xC^* - 90xMn - 37xNi - 70xCr - 83x(Mo + W/2)$ et $T - 50^\circ\text{C}$, la température étant exprimée en $^\circ\text{C}$ et les teneurs en C^* , Mn, Ni, Cr, Mo et W, étant exprimées en % en poids,
- puis refroidir la tôle à une vitesse de refroidissement moyenne à cœur $V_r < 1150xe^{p-1,7}$ (en $^\circ\text{C/s}$) et supérieure à $0,1^\circ\text{C/s}$ entre la température T et 100°C , e_p étant l'épaisseur de la tôle exprimée en mm,
- et à refroidir la tôle jusqu'à la température ambiante, éventuellement, on effectue un planage.

Eventuellement, la trempe peut être suivie d'un revenu à une température inférieure à 350°C , et préférence inférieure à 250°C .

L'invention concerne également une tôle obtenue notamment par ce procédé, l'acier ayant une structure martensitique ou martensito-bainitique, ladite structure contenant de 5% à 20% d'austénite retenue, ainsi que des carbures. L'épaisseur de

la tôle peut être comprise entre 2 mm et 150 mm et sa planéité est caractérisée par une flèche inférieure ou égale à 12mm/m et de préférence inférieure à 5mm/m.

L'invention va maintenant être décrite de façon plus précise mais non limitative et être illustrée par des exemples.

5 Pour fabriquer une tôle selon l'invention, on élabore un acier dont la composition chimique comprend, en % en poids :

- de 0,24% à 0,35% de carbone pour permettre la formation d'une quantité importante de carbures et d'obtenir une dureté suffisante, tout en ayant une aptitude au soudage suffisante ; de préférence, la teneur en carbone est inférieure à 0,325%, et mieux inférieure à 0,3%.

10 - De 0% à 1,1% de titane, de 0% à 2,2% de zirconium. La somme $Ti + Zr/2$ doit être supérieure à 0,35% et de préférence supérieure à 0,4%, et mieux encore supérieure à 0,5%, de façon à former une quantité importante de gros carbures. Cependant, cette somme doit rester inférieure à 1,1% de façon à conserver suffisamment de carbone en solution dans la matrice après formation des carbures. De préférence cette somme doit rester inférieure à 1%, et mieux à 0,9% et mieux encore, inférieure à 0,7% si l'on a besoin de privilégier la ténacité du matériau. Il en résulte que la teneur en titane doit de préférence rester inférieure à 1%, et mieux inférieure à 0,9%, voire inférieure à 0,7%, et la teneur en zirconium doit de préférence rester inférieure à 2%, et mieux inférieure à 1,8%, voire inférieure à 1,4%.

20 - De 0% (ou des traces) à 2% de silicium et de 0% (ou des traces) à 2% d'aluminium, la somme $Si+Al$ étant comprise entre 0,5% et 2% et de préférence supérieure à 0,7%. Ces éléments, qui sont des désoxydants, ont en outre pour effet de favoriser l'obtention d'une austénite retenue métastable fortement chargée en carbone dont la transformation en martensite s'accompagne d'un gonflement important favorisant l'ancrage des carbures de titane ou de zirconium.

25 - De 0% (ou des traces) à 2% ou même 2,5% de manganèse, de 0% (ou des traces) à 4% ou même 5% de nickel et de 0% (ou des traces) à 4% ou même 5% de chrome, pour obtenir une trempabilité suffisante et ajuster les différentes caractéristiques mécaniques ou d'emploi. Le nickel a, en particulier un effet favorable sur la ténacité, mais cet élément est cher. Le chrome forme également de fins carbures dans la martensite ou la bainite.

- De 0% (ou des traces) à 1% de molybdène et de 0% (ou des traces) à 2% de tungstène, la somme Mo+W/2 étant comprise entre 0,1% et 1%, et de préférence reste inférieure à 0,8%, ou mieux, inférieure à 0,6%. Ces éléments augmentent la trempabilité et forment dans la martensite ou dans la bainite de fins carbures durcissant, notamment par précipitation par auto revenu au cours du refroidissement. Il n'est pas nécessaire de dépasser une teneur de 1% en molybdène pour obtenir l'effet désiré en particulier en ce qui concerne la précipitation de carbures durcissants. Le molybdène peut être remplacé, en tout ou partie, par un poids double de tungstène. Néanmoins cette substitution n'est pas recherchée en pratique car elle n'offre pas d'avantage par rapport au molybdène et est plus coûteuse.
- Eventuellement de 0% à 1,5% de cuivre. Cet élément peut apporter un durcissement supplémentaire sans détériorer la soudabilité. Au-delà de 1,5%, il n'a plus d'effet significatif, il engendre des difficultés de laminage à chaud et coûte inutilement cher.
- De 0% à 0,02% de bore. Cet élément peut être ajouté de façon optionnelle afin d'augmenter la trempabilité. Pour que cet effet soit obtenu, la teneur en bore doit, de préférence, être supérieure à 0,0005% ou mieux 0,001%, et n'a pas besoin de dépasser sensiblement 0,01%.
- Jusqu'à 0,15% de soufre. Cet élément est un résiduel en général limité à 0,005% ou moins, mais sa teneur peut être volontairement augmentée pour améliorer l'usinabilité. A noter qu'en présence de soufre, pour éviter des difficultés de transformation à chaud, la teneur en manganèse doit être supérieure à 7 fois la teneur en soufre.
- Eventuellement au moins un élément pris parmi le niobium, le tantale et le vanadium, en des teneurs telles que $Nb/2+Ta/4+V$ reste inférieure à 0,5% afin de former des carbures relativement gros qui améliorent la tenue à l'abrasion. Mais les carbures formés par ces éléments sont moins efficaces que ceux qui sont formés par le titane ou le zirconium, c'est pour cela qu'ils sont optionnels et ajoutés en quantité limitée.
- Eventuellement un ou plusieurs éléments pris parmi le sélénium, le tellure, le calcium, le bismuth et le plomb en des teneurs inférieures à 0,1% chacun. Ces éléments sont destinés à améliorer l'usinabilité. A noter que, lorsque l'acier contient du Se et/ou du Te, la teneur en manganèse doit être suffisante compte

tenu de la teneur en soufre pour qu'il puisse se former des sélénures ou des tellures de manganèse.

- Le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration. Parmi les impuretés, il y a en particulier l'azote dont la teneur dépend du procédé d'élaboration mais ne dépasse en général pas 0,03%. Cet élément peut réagir avec le titane ou le zirconium pour former des nitrures qui ne doivent pas être trop gros pour ne pas détériorer la ténacité. Afin d'éviter la formation de gros nitrures, le titane et le zirconium peuvent être ajoutés dans l'acier liquide de façon très progressive, par exemple en mettant au contact de l'acier liquide oxydé une phase oxydée telle qu'un laitier chargé en oxydes de titane ou de zirconium, puis en désoxydant l'acier liquide, de façon à faire diffuser lentement le titane ou le zirconium depuis la phase oxydée vers l'acier liquide.

En outre, afin d'obtenir des propriétés satisfaisantes, les teneurs en carbone, titane, zirconium, et azote doivent être telles que :

$$C - Ti/4 - Zr/8 + 7xN/8 \geq 0,095\%$$

L'expression $C - Ti/4 - Zr/8 + 7xN/8 = C^*$ représente la teneur en carbone libre après précipitation des carbures de titane et de zirconium, compte tenu de la formation de nitrures de titane et de zirconium. Cette teneur en carbone libre C^* doit être supérieur à 0,095%, et de préférence $\geq 0,12\%$, pour avoir une martensite ayant une dureté minimale. Plus cette teneur est faible, plus l'aptitude au soudage et à la découpe thermique est bonne.

De plus, la composition chimique doit être choisie de telle sorte que la trempabilité de l'acier soit suffisante, compte tenu de l'épaisseur de la tôle qu'on souhaite fabriquer. Pour cela, la composition chimique doit satisfaire la relation:

$$\text{Tremp} = 1,05xMn + 0,54xNi + 0,50xCr + 0,3x(Mo + W/2)^{1/2} + K > 1,8 \text{ ou mieux } 2$$

avec : $K = 0,5$ si $B > 0,001\%$ et $K = 0$ si $B < 0,001\%$,

En outre, et pour obtenir une bonne tenue à l'abrasion, la structure micrographique de l'acier est constituée de martensite ou de bainite ou d'un mélange de ces deux structures, et de 5% à 20% d'austénite retenue. Cette structure comprenant en outre des gros carbures de titane ou de zirconium formés à haute température, voire des carbures de niobium, de tantale ou de vanadium. Les inventeurs ont constaté que l'efficacité des gros carbures pour l'amélioration de la tenue à l'abrasion pouvait être obérée par le déchaussement prématuré de ceux-ci et que ce déchaussement pouvait être évité par la présence d'austénite métastable qui

se transforme sous l'effet des phénomènes d'abrasion. La transformation de l'austénite métastable se faisant par gonflement, cette transformation dans la sous-couche abrasée augmente la résistance au déchaussement des carbures et, ainsi, améliore la résistance à l'abrasion.

5 D'autre part, la dureté élevée de l'acier et la présence de carbures de titane fragilisant imposent de limiter autant que possible les opérations de planage. De ce point de vue, les inventeurs ont constaté qu'en ralentissant de façon suffisante le refroidissement dans le domaine de transformation bainito-martensitique, on réduit les déformations résiduelles des produits, ce qui permet de limiter les opérations de
10 planage. Les inventeurs ont constaté qu'en refroidissant la pièce ou la tôle à une vitesse de refroidissement $V_r < 1150 \times e_p^{-1,7}$, (dans cette formule, e_p est l'épaisseur de la tôle exprimée en mm, et la vitesse de refroidissement est exprimée en °C/s) en dessous d'une température $T = 800 - 270 \times C^* - 90 \times Mn - 37 \times Ni - 70 \times Cr - 83 \times (Mo + W/2)$, (exprimée en °C), d'une part, on obtenait une proportion significative
15 d'austénite résiduelle, et d'autre part, on réduisait les contraintes résiduelles engendrées par les changements de phase. Cette réduction de contraintes est souhaitable, à la fois pour limiter le recours au planage ou faciliter celui-ci d'une part, et pour limiter les risques de fissuration lors des opérations ultérieures de soudage et de pliage.

20 Pour fabriquer une tôle ayant une bonne résistance à l'abrasion et bien plane, on élabore l'acier, on le coule sous forme de brame ou de lingot. On lamine à chaud la brame ou le lingot pour obtenir une tôle qu'on soumet à un traitement thermique permettant tout à la fois d'obtenir la structure souhaitée et une bonne planéité sans planage ultérieur ou avec un planage limité. Le traitement thermique peut être
25 effectué directement dans la chaude de laminage ou réalisé ultérieurement, et éventuellement après un planage à froid ou à mi-chaud.

Pour réaliser le traitement thermique :

- Soit directement après laminage à chaud, soit après réchauffage au-dessus du point AC_3 , on refroidit la tôle à une vitesse de refroidissement moyenne,
30 supérieure à 0,5°C/s, c'est à dire supérieure à la vitesse critique de transformation bainitique jusqu'à une température égale ou légèrement inférieure à une température $T = 800 - 270 \times C^* - 90 \times Mn - 37 \times Ni - 70 \times Cr - 83 \times (Mo + W/2)$, (exprimée en °C), de façon à éviter la formation de constituants ferritiques ou

perlitiques. Par légèrement inférieure, on entend une température comprise entre T et $T - 50^{\circ}\text{C}$, ou mieux entre T et $T - 25^{\circ}\text{C}$, ou mieux encore, entre T et $T - 10^{\circ}\text{C}$.

- puis, entre la température précédemment définie et 100°C environ, on refroidit la tôle à une vitesse de refroidissement moyenne à cœur V_r comprise entre $0,1^{\circ}\text{C/s}$,
5 pour obtenir une dureté suffisante, et $1150 \times \text{ep}^{-1,7}$, pour obtenir la structure souhaitée,
- et on refroidit la tôle jusqu'à la température ambiante, de préférence, sans que ce soit obligatoire, à une vitesse lente.

En outre, on peut effectuer un traitement de détente, tel qu'un revenu, à une
10 température inférieure ou égale à 350°C , et de préférence, inférieure à 250°C .

On obtient ainsi une tôle, dont l'épaisseur peut être comprise entre 2 mm et 150 mm, ayant une excellente planéité caractérisée par une flèche inférieure à 12 mm par mètre sans planage, où avec un planage modéré. La tôle a une dureté comprise entre 280HB et 450HB, environ. Cette dureté dépend principalement de la teneur en
15 carbone libre $C^* = C - \text{Ti}/4 - \text{Zr}/8 + 7 \times \text{N}/8$.

A titre d'exemple, on a réalisé des tôles en acier repérées A à C selon l'invention et D à E selon l'art antérieur. Les compositions chimiques des aciers, exprimés en $10^{-3} \%$ en poids, ainsi que la dureté et un indice de résistance à l'usure R_{us} , sont reportées au tableau 1.

20 La résistance à l'usure est mesurée par la perte de poids d'une éprouvette prismatique mise en rotation dans un bac contenant des granulats calibrés de quartzite pendant 5 heures.

L'indice R_{us} d'un acier est égal à 100 fois le rapport de la résistance à l'usure de l'acier considéré et de la résistance à l'usure d'un acier de référence (l'acier D). Ainsi,
25 un acier dont l'indice $R_{us} = 110$ a une résistance à l'usure de 10% supérieure à celle de l'acier de référence.

Toutes les tôles ont une épaisseur de 27 mm, et sont trempées après austénitisation à 900°C .

Après austénitisation :

- 30 - pour les tôles en acier A et C, la vitesse moyenne de refroidissement est de 7°C/s au dessus de la température T définie plus haut, et de $1,6^{\circ}\text{C/s}$ en dessous, conformément à l'invention;

- pour la tôle B, la vitesse moyenne de refroidissement est de 0,8°C/s au dessus de la température T définie plus haut, et de 0,15°C/s en dessous, conformément à l'invention;
- les tôles en acier D et E, données à titre de comparaison, ont été refroidies à une

5

une vitesse moyenne de 12°C/s en dessous.

10

Tableau 1

	C	Si	Al	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Ti	B	N	C*	HB	Rus
A	245	820	40	1620	220	150	280	-	405	3	6	149	380	121
B	275	650	50	1210	210	1100	250	-	600	2	5	129	305	111
C	245	480	30	1340	300	710	100	200	360	2	5	159	385	114
D	290	810	60	1290	495	726	330	-	-	2	6	290	520	100
E	295	260	300	1330	300	710	340	-	100	2	5	274	525	103

Les tôles selon l'invention ont une structure martensito-bainitique auto-revenue contenant de 5% à 20% d'austénite retenue et des gros carbures de titane, alors que les tôles données à titre de comparaison ont une structure entièrement

15

La comparaison des résistances à l'usure et des duretés montre que, bien qu'étant très sensiblement moins dures que les tôles données à titre de comparaison, les tôles selon l'invention ont une résistance à l'usure légèrement meilleure. La comparaison des carbones libres montre que la bonne tenue à l'usure des tôles selon l'invention est obtenue avec des carbones libres très sensiblement plus faibles, ce qui conduit à des aptitudes au soudage ou au découpage thermique nettement meilleures que pour les tôles selon l'art antérieur. Par ailleurs, la déformation après refroidissement, sans planage, pour les aciers selon l'invention A à C est d'environ 5 mm/m et de 16 mm/m pour les aciers D et E donnés à titre de

20

25

obtenus grâce à l'invention.

Il en résulte en pratique, en fonction du degré d'exigence en planéité des utilisateurs,

- soit la possibilité de livrer les produits sans planage, ce qui engendre un gain sur le coût et une réduction des contraintes résiduelles,
- 5 - soit l'exécution d'un planage pour satisfaire une exigence de planéité plus sévère (par exemple 5mm/m) mais réalisée plus facilement et en introduisant moins de contraintes du fait de la déformation originelle moindre sur les produits selon l'invention.

REVENDEICATIONS

1 – Procédé pour fabriquer une pièce ou une tôle en acier résistant à l'abrasion dont la composition chimique comprend, en poids :

5

$$0,24\% \leq C < 0,35\%$$

$$0\% \leq Si \leq 2\%$$

$$0\% \leq Al \leq 2\%$$

$$0,5\% \leq Si + Al \leq 2\%$$

$$0\% \leq Mn \leq 2,5\%$$

10

$$0\% \leq Ni \leq 5\%$$

$$0\% \leq Cr \leq 5\%$$

$$0\% \leq Mo \leq 1\%$$

$$0\% \leq W \leq 2\%$$

$$0,1\% \leq Mo + W/2 \leq 1\%$$

15

$$0\% \leq B \leq 0,02\%$$

$$0\% \leq Ti \leq 1,1\%$$

$$0\% \leq Zr \leq 2,2\%$$

$$0,35\% < Ti + Zr/2 \leq 1,1\%$$

$$0\% \leq S \leq 0,15\%$$

20

$$N < 0,03\%$$

- éventuellement de 0% à 1,5% de cuivre,
- éventuellement au moins un élément pris parmi Nb, Ta et V en des teneurs telles que $Nb/2 + Ta/4 + V \leq 0,5\%$,
- éventuellement au moins un élément pris parmi Se, Te, Ca, Bi, Pb en des teneurs inférieures ou égales à 0,1%,

25

le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, la composition chimique satisfaisant en outre les relations suivantes :

$$C^* = C - Ti/4 - Zr/8 + 7xN/8 \geq 0,095\%$$

et :

30

$$1,05xMn + 0,54xNi + 0,50xCr + 0,3x(Mo + W/2)^{1/2} + K > 1,8$$

avec $K = 0,5$ si $B \geq 0,0005\%$ et $K = 0$ si $B < 0,0005\%$,

selon lequel on soumet la tôle à un traitement thermique de trempe, effectué dans la chaude de mise en forme à chaud et par exemple de laminage ou après austénitisation par réchauffage dans un four, pour réaliser la trempe :

- on refroidit la pièce ou la tôle à une vitesse de refroidissement moyenne supérieure à $0,5^{\circ}\text{C/s}$ entre une température supérieure à AC_3 et une température comprise entre $T = 800 - 270 \times \text{C}^* - 90 \times \text{Mn} - 37 \times \text{Ni} - 70 \times \text{Cr} - 83 \times (\text{Mo} + \text{W}/2)$, et $T - 50^{\circ}\text{C}$ environ,
- 5 - puis on refroidit la pièce ou la tôle à une vitesse de refroidissement moyenne à cœur $V_r < 1150 \times e_p^{-1,7}$ et supérieure à $0,1^{\circ}\text{C/s}$ entre la température T et 100°C , e_p étant l'épaisseur de la tôle exprimée en mm,
- on refroidit la pièce ou la tôle jusqu'à la température ambiante et on effectue, éventuellement, un planage.

10

2 – Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que :

$$1,05 \times \text{Mn} + 0,54 \times \text{Ni} + 0,50 \times \text{Cr} + 0,3 \times (\text{Mo} + \text{W}/2)^{1/2} + \text{K} > 2$$

15 3 – Procédé selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que :

$$\text{Ti} + \text{Zr}/2 \geq 0,4\%$$

4 - Procédé l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que :

$$\text{C}^* \geq 0,12\%$$

20

5 - Procédé l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que :

$$\text{Si} + \text{Al} \geq 0,7\%$$

25 6 – Procédé l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, en outre, on effectue un revenu à une température inférieure ou égale à 350°C .

7 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que pour ajouter le titane dans l'acier, on met l'acier liquide au contact d'un laitier contenant du titane et on fait diffuser lentement le titane du laitier dans l'acier liquide.

30

8 – Pièce, et notamment tôle, en acier résistant à l'abrasion dont la composition chimique comprend, en poids :

$$0,24\% \leq \text{C} < 0,35\%$$

$$0\% \leq \text{Si} \leq 2\%$$

$$0\% \leq \text{Al} \leq 2\%$$

$$0,5\% \leq \text{Si} + \text{Al} \leq 2\%$$

$$0\% \leq \text{Mn} \leq 2,5\%$$

$$0\% \leq \text{Ni} \leq 5\%$$

$$0\% \leq \text{Cr} \leq 5\%$$

$$0\% \leq \text{Mo} \leq 1\%$$

$$0\% \leq \text{W} \leq 2\%$$

$$0,1\% \leq \text{Mo} + \text{W}/2 \leq 1\%$$

$$0\% \leq \text{B} \leq 0,02\%$$

$$0\% \leq \text{Ti} \leq 1,1\%$$

$$0\% \leq \text{Zr} \leq 2,2\%$$

$$0,35\% \leq \text{Ti} + \text{Zr}/2 \leq 1,1\%$$

$$0\% \leq \text{S} \leq 0,15\%$$

$$\text{N} < 0,03\%$$

- 15 - éventuellement de 0% à 1,5% de cuivre,
 - éventuellement au moins un élément pris parmi Nb, Ta et V en des teneurs telles que $\text{Nb}/2 + \text{Ta}/4 + \text{V} \leq 0,5\%$,
 - éventuellement au moins un élément pris parmi Se, Te, Ca, Bi, Pb en des teneurs inférieures ou égales à 0,1%,

20 le reste étant du fer et des impuretés résultant de l'élaboration, la composition chimique satisfaisant en outre les relations suivantes :

$$\text{C} - \text{Ti}/4 - \text{Zr}/8 + 7 \times \text{N}/8 \geq 0,095\%$$

et :

$$1,05 \times \text{Mn} + 0,54 \times \text{Ni} + 0,50 \times \text{Cr} + 0,3 \times (\text{Mo} + \text{W}/2)^{1/2} + \text{K} > 1,8$$

25 avec : $\text{K} = 0,5$ si $\text{B} \geq 0,0005\%$ et $\text{K} = 0$ si $\text{B} < 0,0005\%$,

l'acier ayant une structure martensitique ou martensito-bainitique, la dite structure contenant de 5% à 20% d'austénite retenue et des carbures.

9 – Pièce selon la revendication 8, caractérisée en ce que :

30
$$1,05 \times \text{Mn} + 0,54 \times \text{Ni} + 0,50 \times \text{Cr} + 0,3 \times (\text{Mo} + \text{W}/2)^{1/2} + \text{K} > 2$$

10 - Pièce selon la revendication 8 ou la revendication 9, caractérisé en ce que :

$$\text{Ti} + \text{Zr}/2 \geq 0,4\%$$

11 - Pièce l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que :

$$C^* \geq 0,12\%$$

5

12 - Pièce l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que :

$$Si + Al \geq 0,7\%$$

13 – Pièce selon l'une quelconque de revendications 8 à 12, caractérisé en ce qu'elle est une tôle d'épaisseur comprise entre 2 mm et 150 mm.

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/FR 03/03358

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C21D1/19 C22C38/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C21D C22C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 739 993 A (CREUSOT LOIRE) 30 October 1996 (1996-10-30) cited in the application ---	
A	EP 0 527 276 A (NIPPON KOKAN KK) 17 February 1993 (1993-02-17) ---	
A	US 5 595 614 A (MCVICKER JOSEPH E) 21 January 1997 (1997-01-21) ---	
A	US 4 170 497 A (RAO BANGARU V N ET AL) 9 October 1979 (1979-10-09) ---	
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 April 2004

Date of mailing of the international search report

03/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mollet, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP 03/03358

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30 January 1998 (1998-01-30) & JP 09 249935 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 22 September 1997 (1997-09-22) abstract</p> <p>-----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/03358

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0739993	A	30-10-1996	FR 2733516 A1	31-10-1996
			AT 187207 T	15-12-1999
			AU 692377 B2	04-06-1998
			AU 5064896 A	07-11-1996
			BR 9602054 A	13-10-1999
			DE 69605350 D1	05-01-2000
			DE 69605350 T2	24-08-2000
			EP 0739993 A1	30-10-1996
			ES 2141446 T3	16-03-2000
			JP 8295990 A	12-11-1996
			KR 204545 B1	15-06-1999
			US 5714116 A	03-02-1998
			ZA 9603295 A	06-11-1996
EP 0527276	A	17-02-1993	AU 632187 B2	17-12-1992
			AU 6772090 A	12-12-1991
			CA 2033267 A1	07-12-1991
			EP 0527276 A1	17-02-1993
			FI 906406 A	07-12-1991
			GB 2244718 A	11-12-1991
			JP 4228536 A	18-08-1992
			US 5284529 A	08-02-1994
			US 5403410 A	04-04-1995
			US 5236521 A	17-08-1993
			ZA 9106413 A	29-04-1992
			ZA 9106416 A	29-04-1992
US 5595614	A	21-01-1997	DE 69512039 D1	14-10-1999
			DE 69512039 T2	06-04-2000
			EP 0752016 A1	08-01-1997
			JP 9511282 T	11-11-1997
			WO 9623084 A1	01-08-1996
US 4170497	A	09-10-1979	US 4170499 A	09-10-1979
JP 09249935	A	22-09-1997	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De  ernationale No
PCT/FR 03/03358

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C21D1/19 C22C38/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C21D C22C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 739 993 A (CREUSOT LOIRE) 30 octobre 1996 (1996-10-30) cité dans la demande ---	
A	EP 0 527 276 A (NIPPON KOKAN KK) 17 février 1993 (1993-02-17) ---	
A	US 5 595 614 A (MCVICKER JOSEPH E) 21 janvier 1997 (1997-01-21) ---	
A	US 4 170 497 A (RAO BANGARU V N ET AL) 9 octobre 1979 (1979-10-09) ---	
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 avril 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/05/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Mollet, G

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document internationale No

PCT/JP 03/03358

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30 janvier 1998 (1998-01-30) & JP 09 249935 A (SUMITOMO METAL IND LTD), 22 septembre 1997 (1997-09-22) abrégé</p> <p>-----</p>	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De l'Examen International No

PCT/FR 03/03358

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0739993	A	30-10-1996	FR 2733516 A1	31-10-1996
			AT 187207 T	15-12-1999
			AU 692377 B2	04-06-1998
			AU 5064896 A	07-11-1996
			BR 9602054 A	13-10-1999
			DE 69605350 D1	05-01-2000
			DE 69605350 T2	24-08-2000
			EP 0739993 A1	30-10-1996
			ES 2141446 T3	16-03-2000
			JP 8295990 A	12-11-1996
			KR 204545 B1	15-06-1999
			US 5714116 A	03-02-1998
			ZA 9603295 A	06-11-1996
EP 0527276	A	17-02-1993	AU 632187 B2	17-12-1992
			AU 6772090 A	12-12-1991
			CA 2033267 A1	07-12-1991
			EP 0527276 A1	17-02-1993
			FI 906406 A	07-12-1991
			GB 2244718 A	11-12-1991
			JP 4228536 A	18-08-1992
			US 5284529 A	08-02-1994
			US 5403410 A	04-04-1995
			US 5236521 A	17-08-1993
			ZA 9106413 A	29-04-1992
			ZA 9106416 A	29-04-1992
US 5595614	A	21-01-1997	DE 69512039 D1	14-10-1999
			DE 69512039 T2	06-04-2000
			EP 0752016 A1	08-01-1997
			JP 9511282 T	11-11-1997
			WO 9623084 A1	01-08-1996
US 4170497	A	09-10-1979	US 4170499 A	09-10-1979
JP 09249935	A	22-09-1997	AUCUN	